



TITLE:

強磁場スピン科学の新展開：ナノ分子磁石から量子ビームまで(第52回物性若手夏の学校(2007年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

野尻, 浩之

CITATION:

野尻, 浩之. 強磁場スピン科学の新展開：ナノ分子磁石から量子ビームまで(第52回物性若手夏の学校(2007年度),講義ノート). 物性研究 2008, 89(6): 844-862

ISSUE DATE:

2008-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/111022>

RIGHT:

強磁場スピン科学の新展開¹

— ナノ分子磁石から量子ビームまで —

東北大学 金属材料研究所 野尻 浩之²

強磁場は温度、圧力、電場などとならぶ基本的な極限環境の一つとして物質科学研究に必要不可欠なものとなっている。強磁場印可により、物質に様々な興味深い磁気相転移・電子相転移が誘起される。また、時間変化する磁場を利用すると、ナノ磁性体において量子トンネルを制御する事も可能である。講義では、物質科学における強磁場利用研究を概観し、特にナノ磁性体の量子トンネル、量子ビームを用いた電子相転移の研究を中心に紹介する。

目次

1 はじめに一物性を操作する変数としての強磁場	845
2 強磁場を作るには	846
2.1 定常磁場	846
2.2 パルス磁場	847
3 強磁場研究のフロンティア	849
4 ナノ磁石とスピнкаイラリティ	851
4.1 磁気クラスターと内部自由度	851
4.2 三角リングの磁化過程	855
4.3 スピン多面体の磁化過程	855
5 強磁場スピン科学 II-実時間依存現象と量子トンネル	857
6 強磁場スピン科学 III-新しいスピン科学のツールー量子ビーム実験	859
7 まとめと謝辞	861
8 参考文献	861

¹この原稿は夏の学校のテキストとして作成したものである。

²E-mail: nojiri @ imr.tohoku.ac.jp

1 はじめに一物性を操作する変数としての強磁場

強磁場は温度、圧力、電場などとならぶ基本的な極限環境の一つとして物質科学研究に必要不可欠なものとなっている。環境の変数としてみた場合の強磁場の特徴をあげると (1) 強力、(2) 精密、(3) 非接触、(4) ソフトな作用、(5) 時間制御、(6) ハミルトニアンの変数である、などがあげられる。これらの特徴を他の代表的な変数である圧力、温度、電場などと比較してみよう。まず磁場の威力の源であるが、これはなんといっても、磁場が物性を担う電子のスピンおよび電子の軌道運動と直接結合する点があげられる。このスピンの相互作用は、強磁場が磁性分野における研究の不可欠な道具となる源である。一方軌道運動の量子化は、半導体一特に 2 次元の半導体で重要な事は量子ホール効果の問題をみるまでもない。これらの作用は、間接的にはあるが、電子の電荷、すなわち伝導にも大きな影響をもたらす。その作用はしばしば排他律に関係しており、従ってスピンの向きを磁場で操作することで巨大な伝導の変化が見られる事が期待され、巨大磁気抵抗効果はそのよい例である。磁場の相互作用の目安である電子スピンのゼーマンエネルギーは 1 T (テスラ) の磁場で温度にして 1.3 K 程度である。10 T でも 13.5 K と磁場効果は eV 程度のエネルギーが支配する物質の電子構造などには全く影響を与えないように思われるが、電荷との結合やあるいはいわゆる強相関効果（電子間の相互作用が強く無視できない効果）によって増幅され、しばしば巨大な応答を導くことになる。また希土類や後で紹介する単分子磁石のように磁気モーメントが $10\text{--}20 \mu_B$ と大きい場合、100 T の磁場中ではゼーマンエネルギーは温度で 1000 K を超える。さらに最近では、パルス強磁場によって 70-80 T の超強磁場が信頼性よく発生できるようになり、その中で精密な物性測定が可能になってきた。このような強い磁場の中では、超電導磁石の 10-20 T 程度の磁場とは全く異なった新しい世界が開けると期待されている。

強磁場の特徴はこのように強力でありながら、制御性が極めて高いという点にある。磁石の電流を制御するだけでその強さは任意の大きさにかつ極めて精密に制御できる。例えば、1 mT 単位で磁場を設定することは簡単であるが、これは温度にすれば 1.3 mK の制御となる。温度制御においてこの精度を出すことはもちろん可能であるが磁場のように気軽に出来るわけではない。近年の物性研究では圧力が極めて重要なツールとなっているが、磁場と圧力を比較すると、磁場が非接触に加える事が可能であるのに対して圧力は直接の接触を必用とし、お互いに好対照をなしている。このような精密で非接触な場というものは物質に自由に与えたり消したり出来るという点で、再現性を必用とする精密な物性実験にとって極めて有用である。非接触である磁場は、物質に均質に与えられるという点も多くの場合利点となる。その一方、微少な領域に極めて不均一性に磁場を与えることはレーザーなどを使わない限り出来ない。非接触や制御性という意味においては電場も磁場と同様の特質をもっているが、1つの大きな違いとして、物質に与える事の出来るエネルギーの密度を考えた場合の磁場の“強さ”があげられる。この違いは、電荷に発する電場にたいして、磁場は電荷の運動に源があり、通常の物性ではモノポールを考えなくてよい点に基づいている。この違いのために、強電場印可では絶縁破壊により加えられる電場の限界値が存在するのに対して、磁場には少なくとも理論的にはそのような限界が存在しない。以上の幾つかの性質は磁場が“ソフトな作用”として用いる事が出来る事を示している。実際、極めて壊れやすいタンパク質の解析などに 20 T を超えるよ

うな超強磁場が使われていることはそのよい例である。

最後に磁場のもう一つの特徴である時間制御に関してもふれる。磁場は磁石の電流によって制御するので時間変化が容易である。印可時間の短さという点では超短パルスレーザーの域には達しないが、マイクロ秒から時間のオーダーまで任意の速度とパターンで制御が可能である。このような特質は様々な緩和現象を調べるのに有用なばかりでなく、量子状態の制御などにも利用できる。物質のなかではつねに熱揺らぎが存在しており、このようなマクロな環境の揺らぎと接触することで、量子状態にデコヒーレンスがもたらされる。これを避けるために、磁場を高速に操作することで量子状態を操作し保持する事が期待できる。ナノ磁性体におけるこのような試みについては後に述べるが、このような磁場の特質は磁場が量子系のハミルトニアンにあらわに含まれる制御変数であることに拠っている。最後に磁場と対称性に関して述べたい。磁場が磁石やコイルの環電流によって作られるとき、磁場がない場合に比べて空間にある方向を作るように作用する。これはスピンの場合も類似しているが、磁場の印可は等方的な空間の対称性を破り、空間にある軸を設定することになる。以上に見てきたように、磁場は様々な環境変数の中でも際立つ特徴をもっており、非常に有用な物性研究のための外場である。

2 強磁場を作るには

2.1 定常磁場

磁場には、大きく分けて定常磁場とパルス磁場の2種類がある。定常磁場は時間に対して磁場が一定であるのに対し、パルス磁場は数 μs ～数十 msec の時間幅を持つパルス状の磁場である。定常磁場発生装置には、大電力水冷マグネット、超伝導マグネット、また2つを組み合わせたハイブリッドマグネットがある。現時点で強磁場下の物性実験によく用いられているのが超伝導磁石である。ソレノイド型に限れば 20 T 級の磁石が市販されており、通常 Nb 系の超伝導線で、冷却には液体ヘリウムを用いる。最近では高温超伝導体の電流リードを用いて熱流入を押さえることで、冷凍機で冷却できるクライオフリー型超伝導磁石が開発され、メンテナンスの容易さから 10 T 程度の磁場の実験において多用されている。超伝導磁石の限界は、主に強磁場中で超伝導が破壊される事によって決まっており、30 T 級の超伝導磁石を作るとしたら現状では高温超伝導体を用いる必要があると考えられている。超伝導磁石は、磁石自身のジュール発熱がないので磁場発生自身には電力をあまり要しない点が優れており、また極めて精密に制御できる。その一方、高速の磁場掃引は困難で、また特殊な実験環境に合わせて形状を柔軟に変える事はあまり得意ではない。その理由の一つは冷却にヘリウム温度を必用等するために、サイズや構造に制約があることにある。

20 T より強い磁場を発生するのには水冷磁石が最もよく用いられる。水冷磁石は、その名の通り、空芯の常伝導の磁石に大電流を流して、そこで発生する熱を冷却水を流すことで除くものである。磁場を発生するのに用いられる電力は全てジュール熱に変換されるので、大電力を必用とする。このため図1に示すようなビッター板という冷却水の通り道を沢山あけた板を積層して螺旋状の磁石をつくる。図は簡易型の場合で、穴の数が少ないが本格的なものでは形と配置を最適化された多数の穴を

開けてやる必要がある。水冷磁石の磁場限界は、冷却の問題と導体とする材料の機械的強度の2点である。磁場を発生するコイルには強い電磁力が加わり、その大きさは 50 T では 1 GPa にも達する。ジュール熱が大きい水冷磁石では伝導性の良い銅合金を用いる必要があるが、純粋な銅では 300 MPa 程度の力にしか耐えられない。現在は世界中で日本で開発された銀銅合金が使われているが、その耐力は最高で 1 GPa 程度であるので、30 T を超えるような発生磁場にも耐える事が出来る。電力に関しては大体 30 T 級で 10-15 MW の電力が必要となる。磁石に加わる電磁力は磁石に流れる電流と自分が作る磁場の作用であるので、これを軽減するためには、幾つかの磁石を同心円状に配置して、個々の磁石の電流を減らす事が行われる。このような考え方に基づいて作られているのがハイブリッド磁石である。ハイブリッド磁石においては図 1 のように、常伝導の水冷磁石の外側に超伝導磁石を配置して、磁場を底上げする事で水冷磁石の電磁力と発熱を軽減する。外側の超伝導磁石は水冷磁石がすっぽりと入る大口径のものとなるので、磁場自体は 10 T 以下でも非常に強い電磁力が生じ、先端的な磁石設計が必要である。東北大学金属材料研究所では最近この超伝導磁石をヘリウムフリー型に置き換えることに世界で初めて成功し、低電力でアクセスのよいハイブリッド磁石を作ることになった。

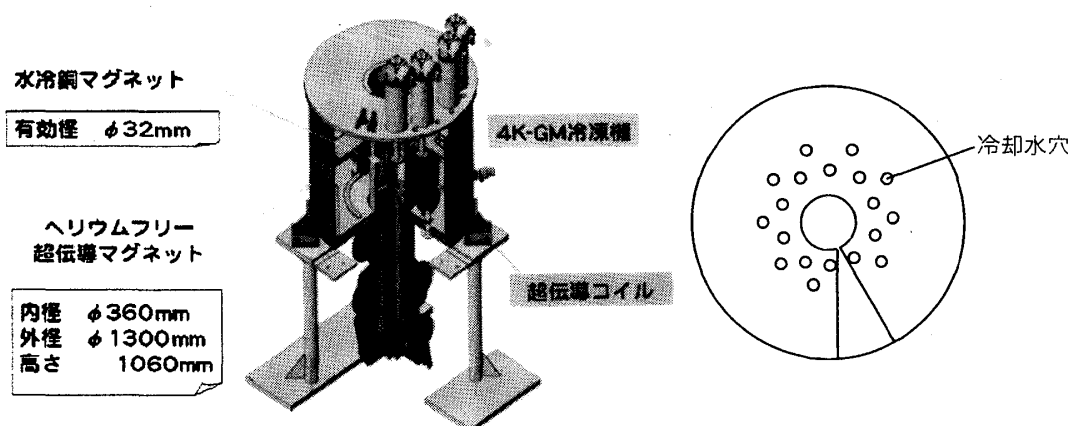


図 1: 金属材料研究所のヘリウムフリー型ハイブリッド磁石と簡単なビッター板の図

2.2 パルス磁場

パルス磁場はコンデンサ等に蓄えた電荷をコイルに瞬間的に放電することで、極短時間ではあるが非常に強い磁場を得る方法である。パルス磁場にも幾つかの種類があり、コイルが繰り返し使える非破壊型のパルス磁場と、コイルの破壊を犠牲にして 100 T を超える磁場を得る一巻きコイル法や電磁濃縮といった破壊的方法がある。電磁濃縮では、500-600 T を超える強い磁場の中での物性測定が可能である [1]。一方パルス磁場では 70-80 T の発生も可能になっている。繰り返し実験が行えることから精密な物性実験向きである。研究室単位でもパルス磁場の場合、パルス幅は数ミリ秒程度、エネルギーは数十 kJ 程度が多い [2]。施設などで 100 msec から 1 s の長時間パルス磁場を発生可能なものもあり、この場合電源は数十から数百 MJ となる。超伝導体や電気抵抗の低い導体の研究

においては、磁場発生時の試料の発熱や電磁誘導によるノイズを避けられる長時間パルス磁場は大変有用である。パルス磁場の利点は、発生時間が短いためにコイルの発熱が定常磁場に比べて格段に少ないことで、このため 30 T 以上の磁場を研究室レベルで容易に発生できる。さらに水冷磁石では困難な 40 T を超える磁場も発生可能である。

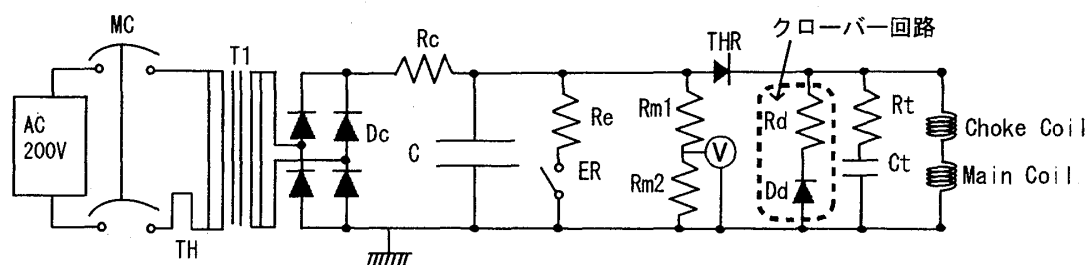


図 2: パルス磁場電源の回路図, 記号に関しては本文参照

以下にパルス磁場電源の仕組みを簡単に紹介する。パルス磁場はコンデンサー C とコイル L と抵抗 R からなる LCR 回路である。したがって磁場波形としてはサイン波型の振動波形になるが、抵抗成分のために磁場は減衰振動を示す。発生するパルス磁場の時間幅は、コイルインダクタンス L とコンデンサ容量 C の積で決まる。発生磁場の最大値はコンデンサに蓄えられるエネルギーによって制約される。充電圧が 5 kV、容量 5 mF のコンデンサで、電源のエネルギーは 62.5 kJ となる。コンデンサに蓄えられた電荷は、大型のサイリスタスイッチ THR を通電することによりコイルに投入される。この時コイルに蓄えられるエネルギーは、コイル電流を I として、 $LI^2/2$ であり、損失がなければこれは最初にコンデンサに蓄えられていたエネルギーがそのまま変換されたものである。作られる磁場のエネルギーの密度は、磁場を H とするとき $\mu_0 H^2/2$ であり、これをコイル内の磁場発生空間に対して積分したものが電気エネルギー $LI^2/2$ に等しくなる。62.5 kJ のエネルギーがあれば内径 15 mm 長さ 100 mm 程度の空間に 35 T 程度の磁場を発生することが可能である。実際の発生磁場はコイルの発熱による損失等によって減じ、パルス幅が長くなればなるほど損失が大きくなる。このためコイルの電気抵抗をいかに下げることが強い磁場をだすために重要であり、通常液体窒素等に浸して用いる。

図 3 にパルス磁場波形の例を示す。この例では、パルス幅を長くするために、図 2 の様にコイルに平行にダイオード D_d と抵抗 R_d を挿入するクロージャー回路を用いている。この場合、磁場の頂点を過ぎてコイルの電圧が反転すると、電流はコンデンサーに流れ込まずに D_d, R_d を流れ、抵抗成分により減衰するので磁場の降りが緩やかになる。実際、図 3 において最高磁場の前後でパルス幅が異なっていることがわかる。パルス磁場の回路では通常はコイル 1 つだけ用いることが多いが、磁場波形を制御したい場合や電流の上限を制限したい場合は、磁場発生コイルと直列にチョークコイルを用いる事もある。

実際の磁場発生の手順は、まず電磁開閉器 MC を閉じて高圧トランス T1 に電圧を加え、これをダイオードブリッジ Dc によって整流し、充電抵抗 Rc によって電流を調整しながらコンデンサ C に充電する。コンデンサに充電した電荷を磁場発生を行わずに接地するための安全装置がリレー ER と

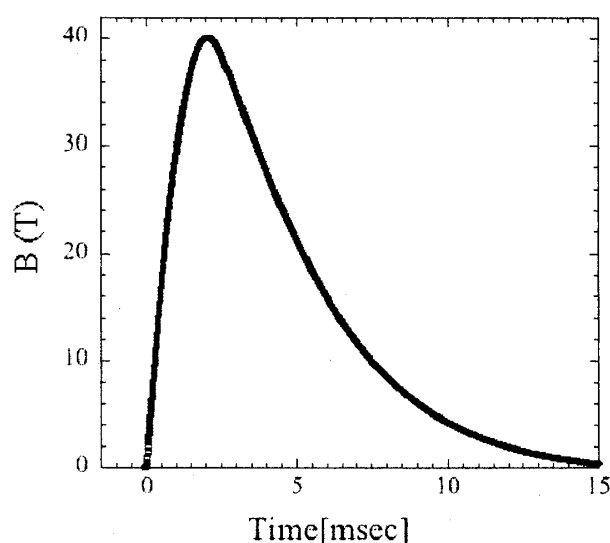


図 3: パルス磁場電発生波形の一例

接地抵抗 R_e である。コンデンサの電圧は分配抵抗 R_{m1} , R_{m2} によって分配して電圧計で読む。充電が終了後 MC を閉じてサイリスタスイッチ THR を通電することによりコイルに電流を放電する。 R_t および C_t は、回路のインピーダンス不整合による跳ね上がり電圧を抑制するためのフィルターである。このようなパルス磁場電源は小型のものであれば、学生が自ら製作することが可能で、ブログによりその詳細が公開されている [3]。パルス磁場方式による最高磁場は、コイルの発熱と電磁力によって制約されており、絶対的な最高磁場を規定するのは後者である。50 T を超えるような強い磁場を作るためには 1 GPa を超える強度をもつ銅線を用いて、さらに多層化による電磁力の分散、補強材による電磁力のサポートなどの様々な設計の工夫が必要とされる。

3 強磁場研究のフロンティア

これまで強磁場の特徴や強磁場発生方法に関して概観してきた。以下では、強磁場中でのどのような研究の方向が目標されているのか、またその中でどのような課題が研究の最前線にあるのか、最近進められている特定領域：強磁場スピン科学の紹介をしながら概観する。はじめに述べたように、強磁場は、電子のスピンと軌道運動に直接結合する超精密制御の可能な外部場である。その応用範囲は、磁性、超伝導、半導体はもとよりあらゆる物性研究に及ぶが、その中核は、物質の機能と電子スピンの間の相関に関する研究で、これをスピン科学と呼ぶならば、今日その領域は、化学、生物を含む物質科学全般に広がっている。スピン科学の柱はスピンと物質機能の間の相関の解明、特にその基礎となる電子状態とスピン状態の間の相関の理解である。これを知ることによって電子状態をスピンの制御する道が切りひらかれる。このためには、強磁場でスピン偏極を制御したとき電子構造がどのように変わるかを調べるられれば大変役に立つ。このように磁場による電子状態の制御は強磁場研究の重要な柱である。

この研究において、大きな割合を占めるのが磁場誘起相転移の研究である。磁場によるスピン偏極

の物質への影響は、電子がひしめきあい互いに強く相互作用し合う強相関物質等では非常に顕著になる。その理由は、電子のもつ電荷とスピンの自由度の強い結合が梃子となり、スピン偏極の効果を数十倍に増大させるためである。このような物質では電子やスピンはもはやばらばらではなく、集団として新しい相を形成する。強磁場により誘起される様々な相の起源を解明し、することは研究の中心課題である。実際に、スピンの空間密度波、電子分布の整列する軌道秩序、磁気励起が固化したマクロな磁化の量子化など、強磁場は様々なエキゾチックな相を誘起する。超伝導のような磁場で壊される性質さえ、強磁場で安定化できる事が、遷移金属のd電子のスピンと伝導を担う π 電子が強く結合した有機導体において発見されている。これはスピンによる相制御が物質の多様性を引き出す極めて有用な方法であることを示している。物質の環境を変えたときに、基底状態が入れ替わる相転移は最近“量子相転移”として注目され多数の研究がなされているが、強磁場はこのような量子相転移研究の重要な変数である。通常の相転移の場合温度を変化させて転移を研究することが多いが、この場合熱揺らぎによって量子性が隠されてしまう事がある。量子揺らぎが顕著となるように熱揺らぎを押さえた低温等の環境で磁場を用いて状態を制御することは、量子相転移の研究にとって大変有用である。このような研究の例としては例えば、(1) 高温超伝導体等におけるスピン相関の役割、(2) 強い電子相関により生じる電荷及びスピン密度波状態、(3) マクロな磁化が量子化される磁気プラトー状態、(4) フラストレート系におけるスピンと格子結合によるスピニャンテラー効果、(5)f電子系等の多重極子とその秩序、(6) マルテンサイト変態など磁場誘起の構造制御、(7) 異方的超伝導体などにおいて生じる FFLO などの秩序変数の空間変調状態などがあげられる。

それではこのような研究のフロンティアはどこにあるのだろうか？まず第一に自明なフロンティアとして考えつくのは、発生できる磁場の強さであり、現在では繰り返し実験が可能であるという意味で 70-80 T が精密な物性科学のフロンティアとなっている。しかし、この磁場以下ではあまりやる事が残されていないという意味では決してない。むしろ超強磁場のような極端条件を用いた研究では、その磁場の下で実際どのような実験が可能かどうかという事が大変重要である。この事は、50 T 程度の磁場のなかでどのような研究が可能であるかを考えてみるとよくわかる。例えば、強相関物質として最近注目されているマルチフェロイック物質を例にとると、この物質は誘電性と磁性を併せ持っており、その両者の相関には電子状態と構造が深くかかわっている。非常に強い磁場の下で可能な実験としては、磁化測定や電気抵抗の測定などは従来から多数行われているが、マルチフェロイック物質の超強磁場下における構造をX線回折で調べる、あるいはバンドの状態を調べるといった場合に、つい最近までは使える実験手段がなにもなかった。ミクロに磁性を探るプローブである NMR や ESR を考えると、ESR は非常に高い磁場の下でも実験可能であるが、パルス磁場でしか達成できないような超強磁場下における NMR 実験は最近ようやく可能になったばかりである。また、強相関系では、しばしば本質的に不均一な秩序形成が起こることが知られており、ゼロ磁場では STM 等の空間分解手法で興味深い結果が得られている。しかしながら 10-20 T 程度の磁場でさえ STM の例はほとんどない。ましてやハイブリッド磁石などの磁場中では皆無である。このように考えると、強磁場研究のフロンティアを広げるためにはゼロ磁場あるいは低磁場で行われている様々な測定手法が、超強磁場中で十分な精度で行われる事がポイントである。現在我々が推進している特定

領域：強磁場スピン科学では、このような考えに基づき、超強磁場中でのミクロな計測手法を開発する事で、物性研究のあらたな突破口とする事を目指している。具体的には中性子散乱、X線散乱、走査プローブ顕微鏡、顕微分光など、ゼロ磁場における物質評価で必須となっている計測手法を超強磁場で実現する事でそれぞれの相を特徴づける変数を直接決定し、さらにはその空間的広がりや変調までも明らかにすることが目的である。

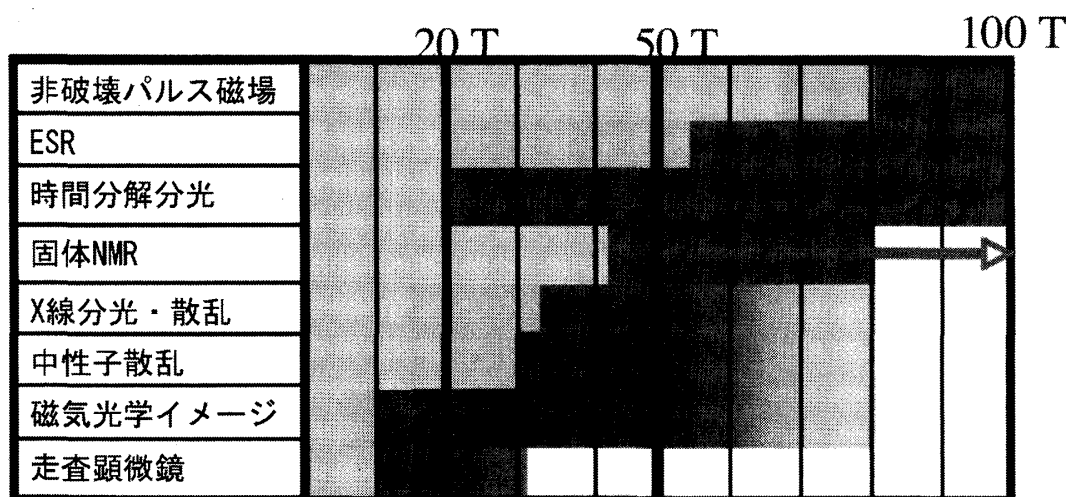


図 4: 超強磁場研究のフロンティア、薄い灰色は現状で可能な領域、濃い灰色は我々が目指すフロンティア領域、中間色はその中間領域を示す。

以上の例では、強い磁場によって誘起される状態の研究が対象であったが、物質の状態は変えないで、強磁場中のスピンを物質の状態を探るプローブとして利用する方向もある。よく知られている蛋白質の構造解析では、原子核のスピンをプローブとする強磁場 NMR が大きな役割を果たしてきた。これをさらに進めて、蛋白の機能解明のために、生体物質における電子とその移動を明らかにすることは挑戦的な課題である。生体の電子機能の研究、とりわけ化学活性の解明に NMR や ESR などのスピン共鳴は必須のプローブである。その際、化学活性を担う素早く変化する電子を捉えるために、スピンプローブの超高周波化が必要である。NMR は超伝導磁石では 20 テスラ、1 GHz が限界であるが、水冷磁石と組み合わせたハイブリッド定常磁場で 40 テスラ NMR が、パルス磁場では 80 テスラの NMR が可能になる。さらに高周波 ESR を生体物質の研究に応用すれば、生体スピン科学が格段に進歩すると期待される。このように強磁場の研究のフロンティアの一つは計測手法の開発にある。この他に、ナノスケール磁性体の量子状態の制御も強磁場応用の別のフロンティアであるが、これに関しては後で具体例をあげて述べる。

4 ナノ磁石とスピнкаイラリティ

4.1 磁気クラスターと内部自由度

以下では具体的な強磁場研究を例にとって紹介しよう。磁性体は相互作用する多体系の代表例であり、温度を下げたり磁場を加えたりしてエントロピーを押さえると、なんらかの磁気秩序あるいは安

定なスピン状態に移行する。どのような状態をとるかは、スピンの長さ、系の対称性、相互作用の種類と次元性に加えてスピンが置かれている格子の形に依存する。相互作用とスピンの格子の形を合わせてスピンの磁氣的ネットワークと呼ぶとすると、そのネットワークの種類は通常、並進対称性の要請から生み出される結晶格子系を基礎として考えられる。例えば、2次元格子系であれば、四角、三角、蜂の巣、カゴメなどの格子系が知られており、多くのモデル物質が見いだされ、研究されている。その一方で、合金系のスピングラスなどでは、格子にランダムさが持ち込まれることで相互作用の競合が生じ、系はガラスのような乱れを凍結した状態をとる。このように物質を格子の並進対称性の観点から見た場合は、対称性のある規則的な系と乱れたランダムな系に分類する事が出来る。ごく少数ではあるが、規則的な格子系であっても、複数の相互作用の組み合わせや、三角格子の様な特別な幾何学的な配置では、相互作用が競合するフラストレーション現象が見いだされる事もある。

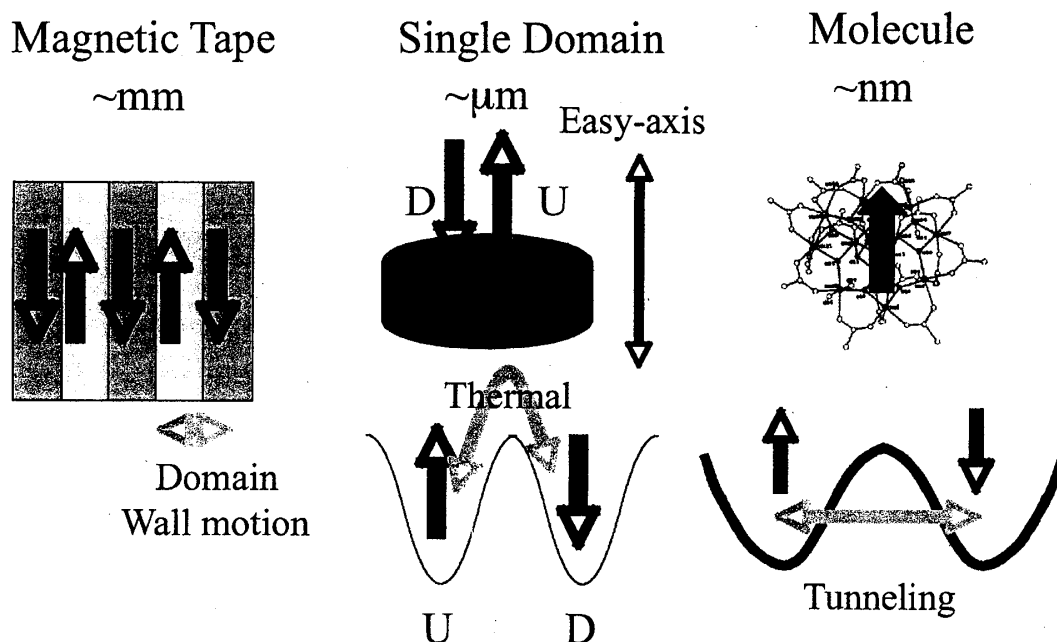


図 5: バルクの強磁性体、微粒子、単分子磁石とそれぞれの磁化反転の機構

これらの多体系とは別に、少数のスピンからなる磁性体として磁気クラスターがある。図5にはスピンの相互作用が強磁性体の場合の磁気クラスターを示す。サイズが mm のバルクでは強磁性体の内部に磁区が生じ、これを単位として情報を磁気テープなどに書き込む。この時、磁化の反転は磁壁の移動として起こる。さらに小さくして μm のサイズになると、磁区がない単磁区状態になる。このような物質の代表は磁性微粒子で、微粒子内では相互作用が強くスピンが完全にそろっているにもかかわらず、微粒子間の相互作用は弱いので超常磁性体などと呼ばれる。この場合も結晶磁気異方性などにより磁気モーメントの向きやすい方向があり、それゆえバルクの磁石と同様に磁化された状態、すなわち磁石状態となる。この場合、スピンの反転を起こすためには、異なる磁化状態を隔てる障壁に相当するエネルギーを外から与えてやる必要がある。さらにサイズが小さくなり分子サイズになると、巨大スピン1つからなる磁気クラスター状態が実現する。代表例である Mn_{12}ac クラ

スターでは、スピンの長さで電子 20 個分に相当する $S=10$ の基底状態をとる。この場合もスピンのもつ 1 イオン型異方性によりスピンの安定（厳密には準安定）な向きが定まり、単分子磁石と呼ばれる。単分子磁石の最大の特徴は、異なるスピンの向きを隔てる障壁が薄いために、量子状態間の混成によってスピンが反転する量子トンネル効果が見られることである。

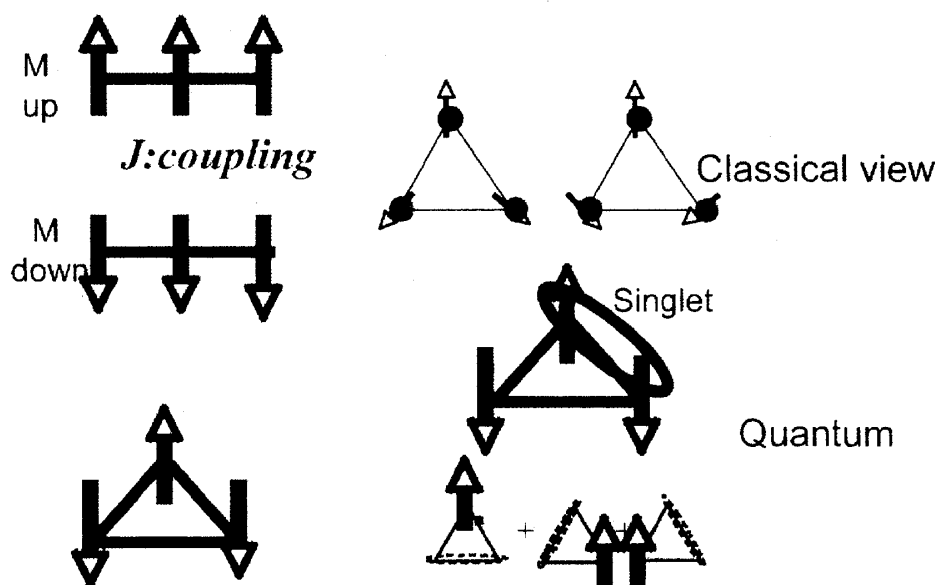


図 6: スピンをリング状にするとスピнкаイラリティが生じる。3 角リングでは古典的な場合は、カイラリティの違いは 2 つの 120 度構造として表される。量子系では、リングとしての波動関数を 3 つの等価な状態から合成するときの波動関数の位相によって定義され、波動関数の対称一反対称に対応する。

強磁性体の場合は、系の大きさがもっとも重要なパラメータで、磁気クラスターの内部構造は問題にならないが、相互作用が反強磁性的である場合には、クラスター内部のネットワークが多様な状態を生み出す。図 6 において、3 つのスピンを直線的に繋いだ場合は、それぞれのスピンは上か下かの 2 つの自由度をもつので、全体として 2^3 の磁気状態があり、そのうち真ん中のスピンが両隣と反平行になる 2 つの配列が基底状態となる。強磁性体の場合とは異なるものの、全ての状態は個々のスピンの向きに還元される。ここで両端を繋げてリングにしてみよう。スピンの数や個々の自由度は変わらないが、新しい内部自由度が生まれる。この事をわかりやすくするために、古典的なベクトルとして表せる場合を考えよう。三角格子では、基底状態は 120 度構造を取ることが知られているが、120 度配置には図のように 2 つのエネルギーが同じなスピンの置き方がある。リングに沿って回るときにスピンの回転の向きが左右異なっており、これをスピнкаイラリティとよぶ。量子系では 120 度構造に代わりに、リングとしての波動関数を 3 つの状態の重ね合わせで表す。元となる状態は 1 つのボンドを一重項にしてスピンを 1 つのサイトに残した状態で、これと等価な 3 つを重ね合わせてリングとしての状態を作るときに、波動関数の位相の符号を正に取るか負に取るかの選択があり、これがスピнкаイラリティに対応する。両者は波動関数の対称性が異なり、従って準位間の混成の仕方、しいては量子トンネルの振る舞いが異なることになる。この例は、反強磁性クラスターにおいてはネットワークの構造に起因して系に元々なかった新しい内部自由度が生まれる事を示している。ここ

で大事なことは、スピнкаイラリティのような自由度は波動関数の対称性によっているので、安定で区別できる2状態となることである。したがって、これらを利用することで新しい磁気記録を生み出せる可能性を秘めている。

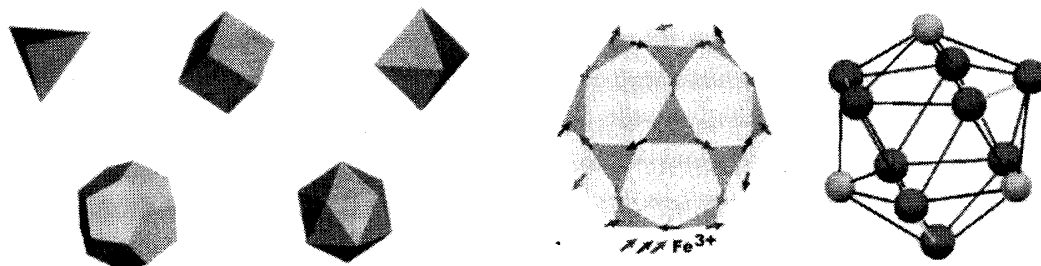


図 7: 5つのプラトン多面体と2つのスピン多面体クラスター。 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ は20の三角形と10の五角形からなる Icosidodecahedron と呼ばれる多面体で30の頂点を Fe^{3+} イオンが占有する。 Fe_9 は三角からなる Icosihedron と呼ばれる多面体であるが12の頂点のうち9つを Fe^{3+} イオンが、残りの3つを非磁性のPイオンが占める不完全な多面体である。

三角リングを複数連結することでさらに複雑な構造を得ることも出来る。スピン多面体は、反強磁性的な相互作用で結合したスピンからなる多面体構造を有する磁気クラスターである。磁気クラスターにおいては、クラスターの結晶内での配置は通常並進対称性の要請を満たす必要があるが、クラスター内の対称性は、多面体としての対称性をもつが、必ずしも並進対称性を満たすことは必要でない。このため、通常の格子系では不可能な三角や五角からなる磁気ネットワークを形成することが出来る。そのうえ、極めて多様な構造をもつ物質を得ることも期待できる。通常の格子系と比較すると、ランダム格子系のように乱れがないので、乱れによる複雑な現象を避けることが可能で、フラストレーション現象を研究するまたとない舞台となる。

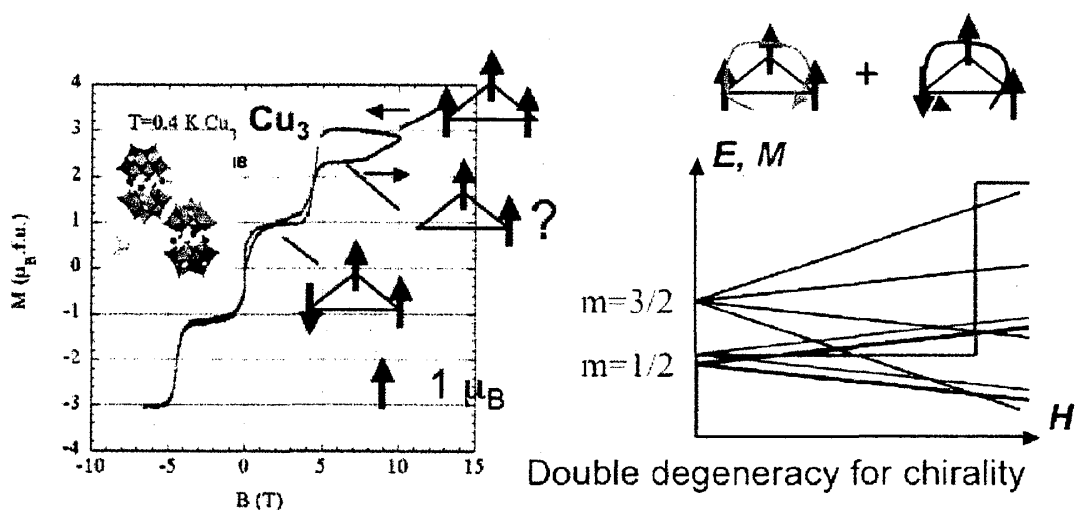


図 8: 3角リングの頂点に $S=1/2$ の Cu^{2+} スピンをおいた Cu_3 の1サイクルのパルス磁場中での磁化過程。矢印は磁場の変化の向きを示す。それぞれの状態のスピン配置を絵で示す。エネルギー準位は右図のようになり、基底状態に2つの2重項が存在する。

4.2 三角リングの磁化過程

さて以下ではまず三角リングの磁化過程に関してみてみよう。スピンの合成則を考えれば、状態は $S=1/2, 3/2$ の2つに分けられる。従って磁化の状態としては $1\mu_B$ と $3\mu_B$ の2種類しかないはずで、これはエネルギー準位を見れば一目瞭然である。今、1サイクルのパルス磁場を加えて磁化過程を測定した結果が図8となる。出だしの $1\mu_B$ の磁化は基底状態の磁化がそのまま出ており、図中に示すスピン配置で理解できる。ところが磁場を増加させる過程では本来あり得ない $2\mu_B$ の磁化の状態が明瞭に現れる。この状態はしばらく保持されるが、磁場の頂上付近では飽和のために飽和磁化の $3\mu_B$ に移行する。この飽和状態もスピンの全てそろった状態として簡単に図示できる。ところが、中間に見られる $2\mu_B$ の磁化の状態を表そうとするとうまくゆかない事に気づく。図に示すように1つのサイトからスピンを消さない限りこの状態は表現できない。このようなハーフステップ磁化の出現を説明するにはスピнкаイラリティを考慮する必要がある。すなわち、一方のカイラリティの成分だけが磁化の飛びを示し、他方のカイラリティ成分は飛びを示さない事が必要である。このような事があれば、ハーフステップ状態は磁化の異なる2つの状態の重ね合わせとして描くことが出来る[4]。

それでは、なぜスピнкаイラリティによって磁化の振る舞いが異なるのだろうか。この機構を調べるために、準位交差におけるトンネルギャップの起源としてジャロシンスキー守谷相互作用を考慮した準位交差を考える。この時、波動関数の対称性の違いから、2つの縮退した準位のうち一方のみがトンネリングにより磁化が変化し、もう一方は磁化が保存されることが容易にわかる。この違いは両者の波動関数の対称性が異なっているためである。この時、熱緩和を考えなければ、磁化はハーフステップとなると期待される。この事よりハーフステップの原因は異なるカイラリティ状態の準位交差の違いにあることがわかる。この結果はスピнкаイラリティを制御する可能性を示すはじめての結果であり、反強磁性クラスターの磁気記録への応用の可能性を示している。磁化が一旦飽和すると、系は最低のエネルギー準位にそって断熱的な磁化過程を繰り返すために、磁場が負の側では磁化は $1\mu_B$ から $3\mu_B$ への変化を示す。この磁化過程は、熱平衡状態の磁化過程とは異なり三角リングと熱浴の緩和が抑制される事により生じたものである。今回熱平衡状態では見られないハーフステップが見られたことも、同様の原因によると考えられる。従って今回用いたような超高速掃引されるパルス磁場は、ナノ磁石を量子的に操作する有力な手段であることが明らかになった。

4.3 スピン多面体の磁化過程

図7に示す Icosidodecahedron 構造を有する磁気クラスターを初めて合成するのに成功したのはドイツの A. Muller のグループである。そのテンプレートとしては Mo 酸化物が用いられている。このテンプレートは五角形の構造を有するために、これから構成された高次構造はそれを反映した形状となる。Icosidodecahedron は、磁気的には連結した三角構造と見なせ、 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ は30の頂点を Fe^{3+} イオンが占有しており、一つの Fe^{3+} イオンが6つの磁気状態を取り得る事から、クラスター一つにおける磁気状態の数は $6^{30} \sim 10^{22}$ にも及ぶ。これはアボガドロ数に匹敵する数であり、有限サイズの系として、エネルギー状態は基本的に離散的と考えられるが、状態がかなり密になっており、バルク

とナノの移行領域に近接していると考えられる。最近では、4 価の V イオンからなる $S=1/2$ や Cr イオンからなる $S=3/2$ の Icosidodecahedron クラスターも合成されている。V の場合、磁気的状態数は $2^{30} \sim 10^9$ 程度となり、Fe から V へ磁気イオンを変えるだけで実に 13 桁も状態の数を変える事が出来る。この時、クラスターの形状やネットワークは同一に保たれているので、エネルギー準位構造は互いに相似していると期待され、サイズ効果の研究の非常に良いターゲットであると期待される。

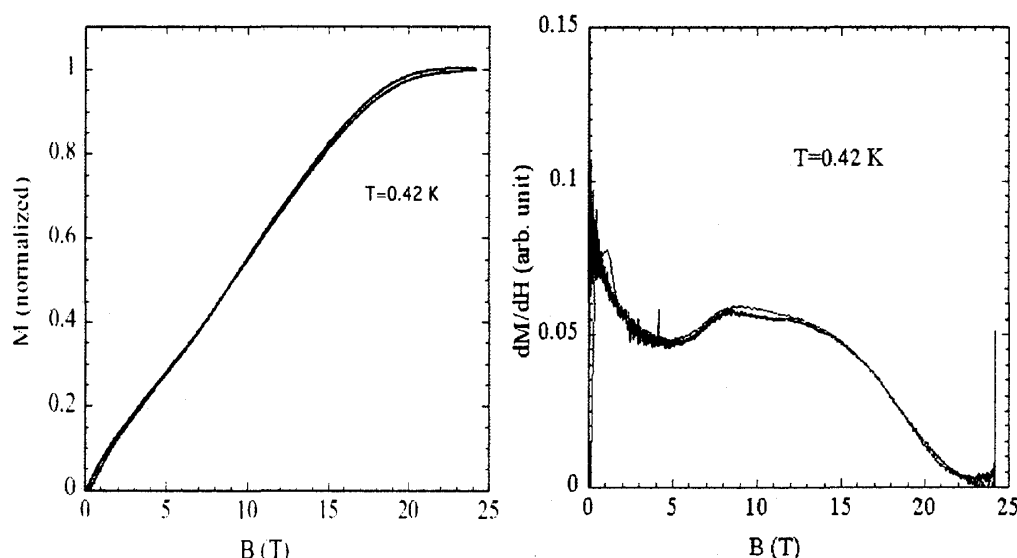


図 9: $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ の磁化過程。左が磁化曲線、右は磁化の磁場微分を示す。

我々が測定した $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ の低温の磁化過程を図 9 に示す [5]。パルス磁場により 0.4 K において測定した。パルス磁場においては、磁化そのものではなく、ピックアップコイルに電圧を誘導する磁束の時間変化を測定する。従って、微分帯磁率を高精度に測定できることが、そのひとつの特徴である。今回の測定では、図に示すように磁化のステップは観測されないことから離散的な状態は混成により消失していると考えられる。微分帯磁率は磁場に対して直線的ではなく、5.5 T 付近に帯磁率の極小を示すことが初めて見いだされた。この減少を以下では $1/3$ ディップとよぶ。このディップが生じる磁場は、飽和磁場の約 $1/3$ であり、磁化曲線に直すとちょうど飽和磁化の $1/3$ のところでプラトー構造が生じていることがわかった。 $1/3$ というのは三角構造に特有な数字であり、この $1/3$ ディップは三角構造のために現れる現象と考えられる。実際に、2 次元三角格子系では、秩序相においてしばしば $1/3$ 磁化プラトー構造が見られ、そのプラトーにおけるスピン配列はいわゆる uud のフェリ構造をとると考えられている。この uud 構造を安定化する機構としては二つ考えられる、一つは異方性でありもう一つは揺らぎにより縮退が解ける”無秩序による秩序化”の機構である。ごく一般的に考えれば、スピンの場合、1 イオン型異方性や双極子相互作用による異方性によりプラトートの安定化が期待される。一方で、スピンの場合、異方性は小さいので揺らぎの効果が期待され、実際に、2 次元三角格子として知られる CsCuCl_3 では面内に磁場を加えた場合に磁化プラトーが観測される。ただし、この物質は厳密な意味で 2 次元系ではなく、三角格子に垂直な方向は

長周期の螺旋構造を有するなど、複雑になっていることに注意する必要があるが、量子揺らぎや熱揺らぎを取り入れることで $1/3$ 磁化プラトー構造が安定化することが理論計算等でも示されている。

$\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ の場合は、スピンの長い点からは異方性による安定化の機構が考えられるが、この物質は球に近い多面体構造を有しているために、1 イオン型異方性等があっても平均化されて、uud 構造を安定にするクラスター全体としてのグローバルな異方性は生じないと考えられる。例えば、各鉄イオンが多面体の直径方向に沿ってならぶ一軸異方性を有している時にも、多面体全体でこの異方性の寄与を足し合わせると、全体として打ち消す事が予想できる。このことから、 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ の $1/3$ 磁化プラトーは、揺らぎが本質的であると考えられる。すなわち、異なるスピン配列のエネルギーが極めて接近し、特に $1/3$ 磁化プラトー付近では縮退が大きくなるためにエントロピー効果が強くなり、揺らぎが効いて、プラトー状態を安定化すると考えられる。これは”無秩序による秩序”効果とも考えられるが、 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ は有限サイズのクラスターであり、磁気長距離秩序は存在しないので、磁気相転移ではない。一つの見方として、uud 型のスピン配列と傘型のスピン配列のエネルギーが $1/3$ 磁化で丁度接するために、磁化の1次微分である微分磁化に異常が現れるという考察があるが、ここでいう uud 型のスピン配列とは、これと類似したスピン配列のグループの総体を指す物として考える必要がある。図をより詳しく見ると、 $1/3$ ディップはかなりなまっている事がわかる。このなまりが有限温度効果であるかどうかを検証するために、希釈冷凍機温度におけるパルス磁場磁化測定も行ったが、低温にしてもディップの幅は変化しなかった。パルス磁場では、系のスピン格子緩和時間より磁場の変化が速い場合には、強磁場でスピンの励起状態に過剰に分布するためにスピン系の温度が上昇する可能性がある。この非等温性は通常スピンの長い場合はあまり顕著でないが、この点を確認するために、さらに定常磁場における磁化測定を行いパルス磁場の結果との比較を行ったところ、両者はともに同様のブロードなディップを示した。また、定常磁場下で 100 mK 以下と 1 K 以上の磁化を比較すると、温度依存性がほとんど見られないことから、なまりの原因が非等温性でないことが明瞭に示された。他の原因としては、準位間の混成効果が考えられる。準位間の混成によって異なるスピン準位が混成する効果と考えられる。より最近の研究によれば、 $S=3/2$ の場合にも $1/3$ ディップが見られる一方で、 $S=1/2$ では基底状態は離散的と考えられおり、スピンの長さを変えると量子的な一重項の基底状態から古典的な反強磁性的な基底状態への移行が起こっている可能性が示唆されている。

5 強磁場スピン科学 II-実時間依存現象と量子トンネル

前のセクションにおいて、磁場を速く掃引する事で三角リングの断熱磁化過程が観測できることを示したが、これをさらに進めて、より単純な量子2準位系の磁化過程を研究する。最も単純な系として $S=1/2$ の Cu スピンを選ぶ。この系はスピンの上向き下向きの2つしか状態がない理想的な2準位系と考えられる。しかしながら実際のスピンは物質の中に存在しているので、量子2準位系となるためには幾つかの条件がある。1つはスピン間に相互作用がない事である。これは系を希釈することで達成する。当然ながら直接の交換相互作用はないが、双極子相互作用に関しても $1/100$ 程度に希釈することで無視できる水準に押さえられる。もう一つは格子系との結合である。これに関して

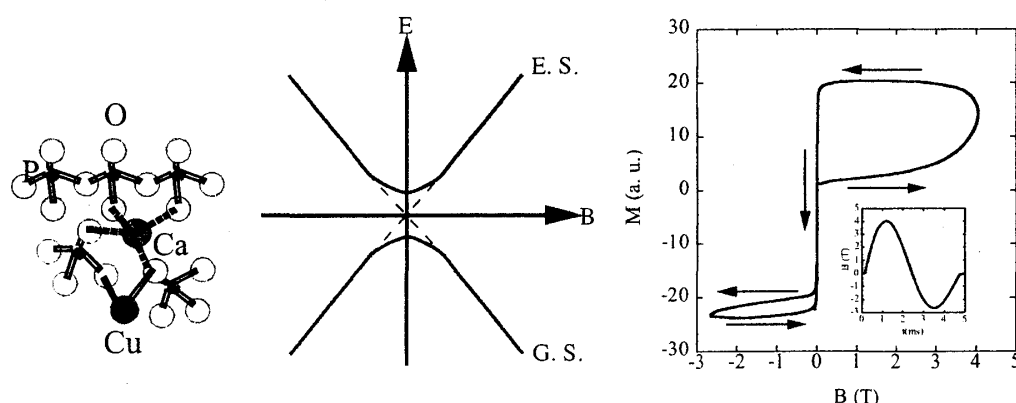


図 10: 磷酸ガラス中にドーピングした $S=1/2$ の Cu スピンの磁化過程。エネルギー準位は 2 準位のみで表される。

はフォノンが大幅にダンプしているガラスを媒質として用いることでスピン-格子緩和を強く抑制することが期待できる。

実際に測定した磁化過程は、図 10 のように非常に大きなヒステリシスとゼロ磁場付近における鋭い反転からなる [6]。ヒステリシスの原因はスピンの緩和に比べて磁場掃引が速いためと考えられる。まず磁場を加える前の初期状態を考えると、ゼロ磁場ではゼーマンエネルギーの分裂はなく、2 状態は波線のように縮退しているためスピンは上向き、下向きそれぞれ半々ずつであり、互いに打ち消すので磁化はゼロである。磁場をゆっくりと上昇させてゆく場合には、ゼーマン分裂によって開いた 2 準位にボルツマン因子で定まる比率でスピンの分布し、温度に依存するブリュアン曲線となることが知られている。今回の実験では、掃引の速いパルス磁場を用いたので熱平衡にはない。単純な場合として、掃引が速くて実質的に緩和が起こらない状況を考える。この場合は、有限の磁場でもゼーマン分裂した 2 準位間には同じ数のスピンの分布しており、ゼロ磁場同様磁化はゼロである。実験の磁化曲線を見ると、磁化の立ち上がりの部分はほぼ磁化ゼロであり、磁場掃引が緩和に比べて非常に速い条件が実際に満たされていると考えられる。磁場が最高磁場に近づくと徐々に磁化が増え始めるが、これは磁場の掃引速度がこのあたりでは小さくなるためである。挿入図に示す磁場の時間波形を時間微分すると、磁場の最大と最小では掃引速度がゼロになり、磁場がゼロの時には速度が最も速いことがわかる。さて、次に、一旦磁化が飽和してから磁場がゼロに戻り符号が反転するところを考えると、この部分では磁化は最初の立ち上がりとは異なり、非常に高速に反転している。磁場の掃引速度がこの付近では熱緩和に対して非常に速いことは、出だしの磁化過程で既にわかっているので、この反転は非熱的な反転-量子断熱反転であると考えざるを得ない。この場合、2 つの準位間には図の実線で示すようなトンネルギャップが開いている筈である。

以下ではトンネルギャップの起源について考察する。今回用いた $S=1/2$ のスピンの場合、ゼロ磁場のエネルギー準位は必ず縮退している事が時間反転不変性から要求される。すなわち、本来トンネルギャップは形成できない筈である。可能な原因の一つはスピン間の双極子相互作用であるが、これ

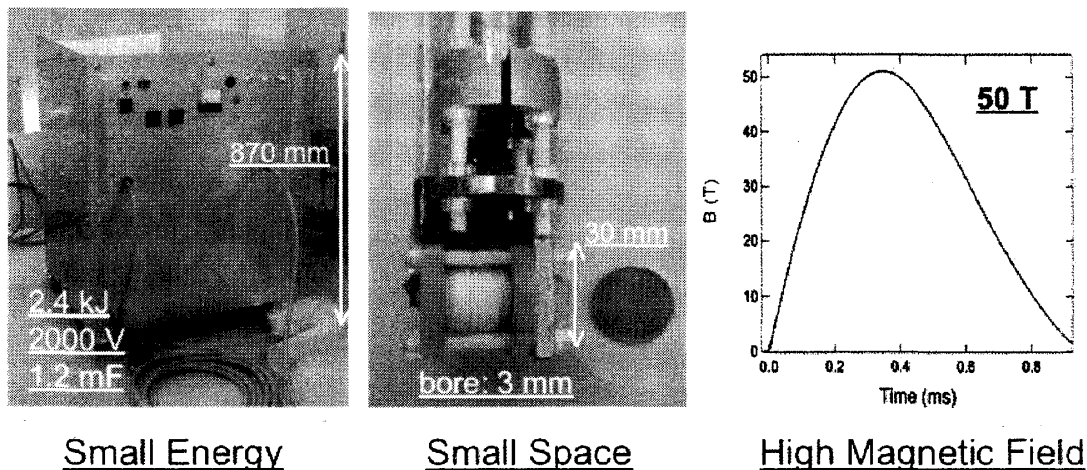


図 11: 超強磁場放射光実験に用いるポータブルパルス磁場システム。

は磁化の反転の幅から求めたトンネルギャップの大きさと、計算で求めた双極子相互作用の大きさを比較することで検証する事ができる。実際に双極子相互作用は実験で見られたトンネルギャップに比べて非常に小さい。また希釈濃度に対してトンネルギャップの大きさの依存性を調べたところ、薄いところでは濃度にギャップが依存しない一定の領域が見られる事がわかり、この点からもスピン間の相互作用の可能性は否定できる。Cu イオンは2つの同位体をもつが、両者とも $I=3/2$ の核スピンを有する。電子スピンだけではあたかもパリティが破れているように思われるが、核スピンと電子スピンの合成系を考えれば合計のスピンは整数となり、時間反転に矛盾しないでゼロ磁場でトンネルギャップを形成できる。この時、トンネルギャップの大きさは両者の超微細結合によっている筈で、実際にトンネルギャップの大きさは Cu イオンの超微細結合エネルギーの大きさと矛盾しない。それでは、もし今回と逆に核スピンがなければ電子スピンが反転しないという事は起こるのであろうか？ まだ予備的な結果ではあるが、核スピンがない $S=1/2$ 系ではトンネル反転がほとんど見られないという結果が得られている。以上見てきたように、高速に掃引出来るパルス磁場を用いることでスピンを熱浴と切り離して、断熱量子遷移を起こさせる事が出来る事が今回示された。このような事が可能なのも磁場が時間構造を詳細に制御できる外場であるためである。

6 強磁場スピン科学III-新しいスピン科学のツールー量子ビーム実験

これまでは主にナノ磁性体への応用に関する2つの例を取り上げたが、次に放射光を超強磁場を組み合わせた実験に関して簡単に紹介する。放射光や中性子などの量子ビームは磁性、構造はもちろんのこと電子状態を調べるツールとして今日の物性研究において必用不可欠なものとなっている。しかしながら強磁場との組み合わせの点を考えると、超電導磁石で 15 T の磁場が得られる施設でさえ世界に数カ所に過ぎず、パルス磁場でしか出来ない磁場領域は未開拓の分野であった。我々は、数年前から放射光実験を比較的簡便に行うシステムとしてミニコイルあるいはポータブルパルス磁場の利用を進めてきた。そのポイントは、放射光の場合、ビームのサイズが mm 程度でかつ強度が非常に強く、微量試料で測定が行える事に着目して、用いるパルス磁場も親指サイズの小型にする事で実験

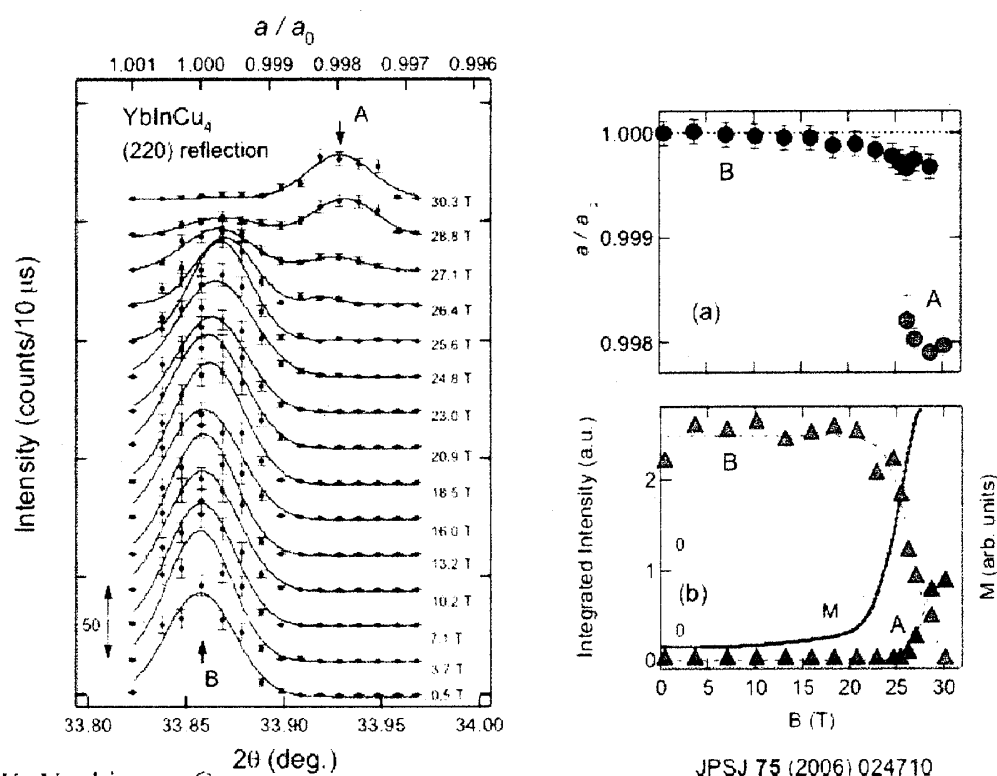


図 12: YbInCu₄ における磁場誘起価数転移における格子定数の磁場変化。

のハードルを下げるという戦略である。実際図 11 に示すようなシステムで 3 mm の直径のコイルに 50 T の超強磁場が発生できて、容易に実験が出来ることが実証されている。コイルのサイズが小さくなると電源も小さくてよく、図の場合はたった 2 kJ である [7]。

図 12 にこのシステムの応用の例を示す。YbInCu₄ は希土類の Yb を含む化合物であるが、価数転移を示す物質として知られている。高温では Yb の価数は 3 価に近く、帯磁率の温度変化は局在モーメントのモデルでよく再現出来る。低温になると 40 K 付近で格子定数の増大をとまなう 1 次転移で磁気モーメントが消失して価数が 3 価から 2 価に近づいて非磁性になると考えられている。低温の非磁性状態に磁場を印可すると 30 T 付近でメタマゲ的な転移が観測され、消失した磁気モーメントが復活する振る舞いが見いだされてきた。しかしながら転移磁場が非常に高いためにこれまで X 線により直接的に磁場誘起価数転移における格子定数の変化を観測することは不可能であった。今回我々はミニコイルシステムを利用して 30 T を超える磁場で実験を行い、転移で格子定数が実際に変化するのを直接観測することに成功した [8]。

超強磁場における X 線回折の実現は画期的であるが、それだけではこの転移の全貌を明らかにすることは出来ない。我々はさらに一歩進んで、X 線分光により転移における価数変化の直接決定を試みた。図 13 は YbInCu₄ は XAS (X 線吸収スペクトル) の磁場変化および転移の前後での比較を示す。Yb の吸収端は Yb の価数により少し異なっているために、吸収スペクトルの磁場変化を測定することで、価数の磁場変化を決定できる。図 13 に示すように転移によって 3 価による吸収が増大し 2 価による吸収が減少することがはっきりと確認できた。このような超強磁場において価数変化が直接決定できることは大変画期的であり、今後の展開が期待されている。最近ではさらに MCD や

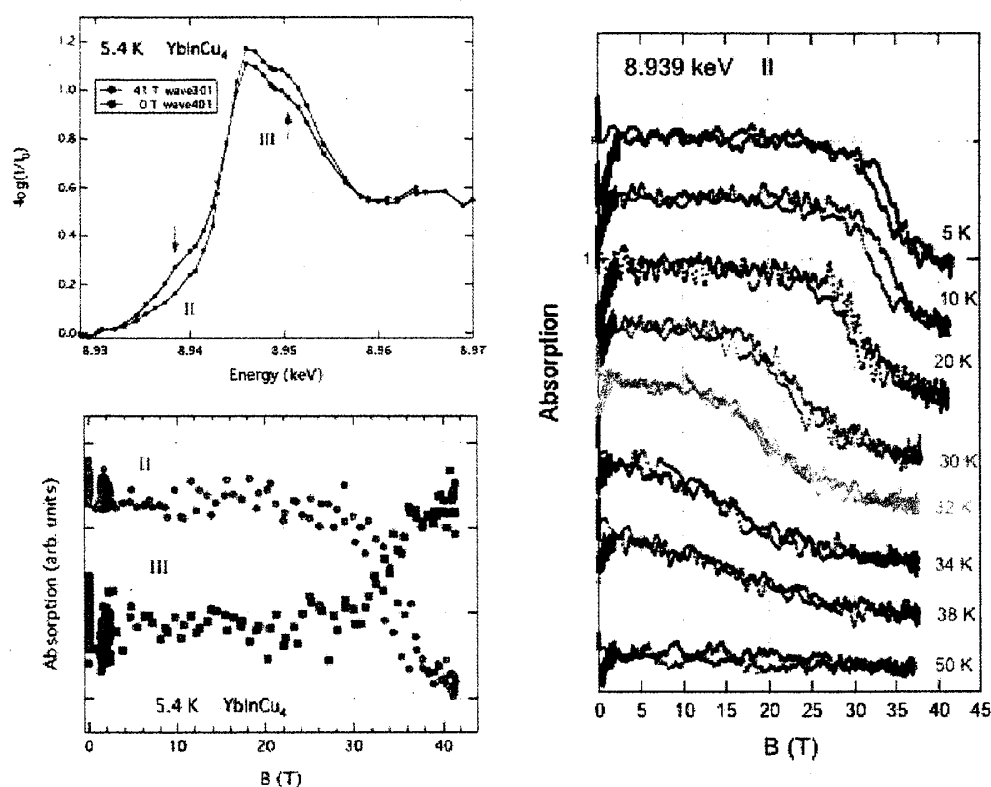


図 13: YbInCu₄ における磁場誘起価数転移における超強磁場 XAS スペクトル。

共鳴散乱さらには中性子回折への応用も進められており、量子ビームと強磁場の組み合わせは新しい物性研究ツールとして発展しつつある [9]。

7 まとめと謝辞

以上みてきたように、強磁場のもつ精密な制御性と強力な威力をうまく用いると、ナノ磁性体や強相関物質はもとより、多様な物質に対する物性研究において非常に有用なツールとなる。そのためには、超強磁場の下でゼロ磁場と遜色ない実験が出来るように、今後とも実験家として知恵を絞り発展のための努力傾ける必用がある。

本研究の一部は特定領域研究：強磁場スピン科学、CREST”量子スピン系ナノ分子磁石の創製”、ならびに萌芽研究のサポートにより行われた。本研究にあたり協力を頂いた K. Y. Choi, 北村直之、松田康弘、稲見俊哉氏をはじめとした多数の方々に深謝する。

8 参考文献

参考文献

- [1] 電磁濃縮法による 500 T 超強磁場の発生 野尻浩之、三浦登 固体物理 30 No.2 (1995) 23-31.

- [2] パルス強磁場用小型コンデンサ電源の自作 野尻浩之 固体物理 **37** (2002) 465-472.
- [3] <http://www.phmf.sakura.ne.jp/wordpress>
- [4] Observation of a Half Step Magnetization in the Cu₃-Type Triangular Spin Ring, K. Y. Choi, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, U. Kortz, F. Hussain, A. C. Stowe, C. Ramsey and S. Dalal Phys. Rev. Lett, **96** (2006) 107202.
- [5] Competing spin phases in geometrically frustrated magnetic molecules, Schroder, C, Nojiri, H, Schnack, J, Hage, P, Luban, M, Kogerler, P Phys. Rev. Lett, **94** (2005) 017205.
- [6] Manipulation of the quantum tunneling of nanomagnets by using time-dependent high magnetic fields Hiroyuki Nojiri , Kwang-Yong Choi, Naoki Kitamura J. Magn, Magn, Matter **310** (2007) 1468-1472.
- [7] ポータブル型パルス磁場による強磁場下での放射光 X 線回折実験、松田康弘、稲見俊哉、大和田謙二、野尻浩之 固体物理 **40** (2005) 882-890.
- [8] High Field X-ray Diffraction Study on a Magnetic-Field-Induced Valence Transition in YbInCu₄, Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura J. Phys. Soc. Jpn., **75** (2006) 024710.
- [9] High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in YbInCu₄, Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang and K. Yoshimura J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 034702.